

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-255335

(43)Date of publication of application : 30.09.1997

---

(51)Int.Cl.

C01G 3/00  
C01G 1/00  
C30B 29/22  
H01B 12/00  
H01B 13/00

---

(21)Application number : 08-065981

(71)Applicant : KOKUSAI CHODENDO SANGYO  
GIJUTSU KENKYU CENTER  
TOKYO GAS CO LTD  
RAILWAY TECHNICAL RES INST

(22)Date of filing : 22.03.1996

(72)Inventor : MOCHIDA TADASHI  
RIYUU SOUNIN  
SAKAI NAOMICHI  
MURAKAMI MASAHIITO

---

## (54) PRODUCTION OF BULK-OXIDE SUPERCONDUCTOR

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an oxide superconductor having satisfactory superconducting characteristics by using an atmosphere of oxygen as an atmosphere at the time of growing a crystal when an RE-Ba-Cu-O bulky superconductor is produced by a half melting method.

SOLUTION: An atmosphere of oxygen is used as an atmosphere at the time of growing a crystal of  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  [(x) is the deficiency of oxygen and is 0-0.5 and RE is lanthanoids including Y] when an  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  bulk superconductor is produced by a half melting method (melt processing method). A powdery material mixture is heated to 1,010-1,050°C to form  $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$  and a liq. phase and then slow cooling to 1,000-930°C is carried out at 0.1-10°C/hr cooling rate.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of

**BEST AVAILABLE COPY**

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-255335

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C01G 3/00	ZAA		C01G 3/00	ZAA
1/00			1/00	S
C30B 29/22	501		C30B 29/22	501 B
H01B 12/00	ZAA		H01B 12/00	ZAA
13/00	565		13/00	565 D

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-65981

(22) 出願日 平成8年(1996)3月22日

(71) 出願人 391004481  
財団法人国際超電導産業技術研究センター  
東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発ビル6階

(71) 出願人 000220262  
東京瓦斯株式会社  
東京都港区海岸1丁目5番20号

(71) 出願人 000173784  
財団法人鉄道総合技術研究所  
東京都国分寺市光町2丁目8番地38

(74) 代理人 弁理士 秋田 収喜

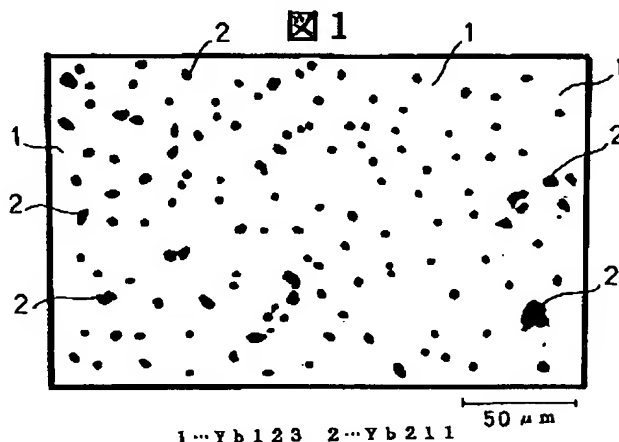
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バルク酸化物超電導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 超電導特性のよい、大きい磁場（強い磁場）を発生するバルク酸化物超電導体の製造方法を提供する。

【解決手段】 半熔融法（メルトプロセス法）で  $REBa_xCu_3O_{7-x}$ （ $x$ は酸素欠損量、REはイットリウムを含むランタノイド元素）系の超電導体バルクを製造するバルク酸化物超電導体の製造方法であって、前記  $REBa_xCu_3O_{7-x}$  の結晶成長時の雰囲気酸素雰囲気にしたものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半溶融法（メルトプロセス法）で $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ （ $x$ は酸素欠損量で $0 \sim 0.5$ 、 $RE$ はイットリウムを含むランタノイド元素）系のバルク超電導体を製造するバルク酸化物超電導体の製造方法であって、前記 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ の結晶成長時の雰囲気は酸素雰囲気としたことを特徴とするバルク酸化物超電導体の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載されるバルク酸化物超電導体の製造方法において、前記 $RE$ として $Yb$ を用いたことを特徴とするバルク酸化物超電導体の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載されるバルク酸化物超電導体の製造方法において、 $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$ と $Yb_2BaCuO_5$ の配合比を $1.0 : 0.0$ から $1.0 : 0.4$ までとしたことを特徴とするバルク酸化物超電導体の製造方法。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか1項に記載されるバルク酸化物超電導体の製造方法において、材料粉混合体を $1010^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ の温度領域に加熱して $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ と液相とを形成し、しかる後に $1000^\circ\text{C}$ から $930^\circ\text{C}$ まで徐冷することを特徴とするバルク酸化物超電導体の製造方法。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれか1項に記載されるバルク酸化物超電導体の製造方法において、毎時 $0.1^\circ\text{C} \sim$ 毎時 $10^\circ\text{C}$ の徐冷速度としたことを特徴とするバルク酸化物超電導体の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれか1項に記載されるバルク酸化物超電導体の製造方法において、材料粉混合体表面に種結晶を置き、結晶成長させることを特徴とするバルク酸化物超電導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半溶融法（メルトプロセス法）で $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ （ $x$ は酸素欠損量で $0 \sim 0.5$ 、 $RE$ はイットリウムを含むランタノイド元素）系のバルク酸化物超電導体を製造する製造方法に関し、特に、酸化物超電導体のバルク体を用いた磁気浮上装置、磁気シールド、超電導バルクマグネットの製造技術に適用して有効な技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】特開平7-111213号公報に記載されるように、溶融法で $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ （ $x$ は酸素欠損量）（以下、 $RE123$ と称する）系の超電導バルク体内のピンニングセンタに磁場を捕捉するバルク酸化物超電導体を用いた超電導磁石が開示されている。

【0003】優れた特性を示す $RE123$ 系バルク酸化物超電導体として、超電導相中に微細な常電導相を分散させたバルク酸化物超電導材料は、半溶融法（メルトプロセス法：Melt process法）により製造される。この半溶融法には、MTG(Melt-Txture-Growth proces

s)法、MPMG(Melt-Powder-Melt-Growth process)法(“Melt processed high-temperature superconductors”, World Scientific, Editor. Masato Murakami参照)、OCMG(Oxygen-Controlled-Melt-Growth process)法(応用物理、第64巻、第4号、1995、p368-371参照)などが知られている。

【0004】従来の半溶融法の結晶成長雰囲気は大気中を基本とするもの(MTG法、MPMG法)、もしくは低酸素分圧を基本とするもの(OCMG法)であった。

【0005】特に、後者の方法においては、純酸素中での半溶融法では良質の超電導体はできないとされている(応用物理、第64巻、第4号、1995、p368-371参照)。

【0006】一方、低融点の $Yb123$ の合成法において、酸素分圧が $0.01 \sim 0.2$ 気圧の雰囲気中で多結晶線材を熱処理して合成する方法(特開平6-187848号公報参照)、多結晶を酸素中で熱処理して $Yb123$ の単相を得る方法(特開昭64-14149号公報参照)などが知られている。しかし、これらの手法は前述のバルク酸化物超電導体を製造するものではない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、前記従来の半溶融法を検討した結果、以下の問題点を見いだした。

【0008】前述した従来の半溶融法は、融点の低い $RE123$ のバルク超電導体( $Yb123$ 、 $Tm123$ 、 $Er123$ など)の合成には有効でなかった。実際に、 $Yb123$ の半溶融法を実施したところ、 $Yb123$ バルクは容易に成長せず、そのサイズは数百 $\mu\text{m}$ 以下であった。

【0009】結晶をよく観察したところ、 $Yb123$ と $BaCuO_5$ が双晶の如く析出しており、両者が同時期に析出したことを示唆していた(図5)。

【0010】また、TG-DTA(Thermo Gravimetry-Differential Thermal Analysis: 熱重量測定及び示差熱測定)による研究から、 $Yb123$ と $BaCuO_5$ の晶出温度がそれぞれ $930^\circ\text{C}$ と $910^\circ\text{C}$ と非常に近く、 $Yb123$ だけを優先的に成長させるには両者の晶出温度の温度差が不十分であることが判明した。

【0011】本発明の目的は、超電導特性のよいバルク酸化物超電導体の製造方法を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、強い磁場を発生することができるバルク酸化物超電導体の製造方法を提供することにある。

【0013】本発明の前記ならびにその他の目的及び新規な特徴は、本明細書の記述及び添付図面によって明らかにする。

## 【0014】

【課題を解決するための手段】本願によって開示される発明のうち代表的なものの概要を簡単に説明すれば、以下のとおりである。

【0015】発明者は、日々の研究の結果、純酸素雰囲気下では $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$ と $BaCuO_2$ の晶出温度がそれぞれ980℃と940℃であり、両者の温度差が相対的に大きく、大気中に比べて結晶成長が容易にできることを発見した。

【0016】本発明は、純酸素雰囲気下で半溶融法を行って融点の低いRE123のバルク酸化物超電導体（例えば、 $Yb123$ 、 $Tm123$ 、 $Er123$ など）を合成する製造方法である。すなわち、

(1) 半溶融法（メルトプロセス法）で $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ （ $x$ は酸素欠損量で0～0.5、REはイットリウムを含むランタノイド元素）系のバルク超電導体を製造するバルク酸化物超電導体の製造方法であって、前記 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ の結晶成長時の雰囲気酸素雰囲気としたものである。

【0017】(2) 前記(1)のバルク酸化物超電導体の製造方法において、前記REとしてYbを用いたものである。

【0018】(3) 前記(1)又は(2)のバルク酸化物超電導体の製造方法において、 $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$ と $Yb_2BaCuO_5$ の配合比を1.0:0.0から1.0:0.4までとしたものである。

【0019】(4) 前記(1)乃至(3)のいずれか1つのバルク酸化物超電導体の製造方法において、材料粉混合体を1010℃～1050℃の温度領域に加熱して $REBa_2CuO_5$ と液相とを形成し、しかる後に1000℃から930℃まで徐冷するものである。

【0020】(5) 前記(1)乃至(4)のいずれか1つのバルク酸化物超電導体の製造方法において、毎時0.1℃～毎時10℃の徐冷速度としたものである。

【0021】(6) 前記(1)乃至(5)のいずれか1つのバルク酸化物超電導体の製造方法において、材料粉混合体表面に種結晶を置き、結晶成長させるものである。

【0022】以下に本発明に係るバルク酸化物超電導体の製造方法の処理手順を説明する。

【0023】工程1（ $Yb123$ の原料粉の混合）  
 $Yb_2O_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CuO$ を出発原料とし、この3つの原料をモル比で1:4:6の割合で配合し、乳鉢でよく混合する。この混合時間は原料粉が十分混ざり合うよう自動乳鉢を使い3時間混合し $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$ （ $Yb123$ ）の原料粉とする。

【0024】工程2（ $Yb123$ 仮焼粉の合成）  
前記工程1で得られた原料粉10～30gを20～30φのペレットに成形した後、大気中880℃で48時間焼成する（1回目仮焼成）。この仮焼成後のペレットを砕き、自動乳鉢で3時間混合し、ペレットに形成したのち、大気中890℃で48時間焼成する（2回目仮焼成）。さらに、このペレットを砕き、自動乳鉢で3時間かけて混合し、ペレットに形成した後、大気中890℃

で24時間仮焼成する（3回目仮焼成）。これらの処理により $Yb123$ の原料粉は $Yb123$ 、 $Yb_2BaCuO_5$ （以下、 $Yb211$ と称する）、 $BaCuO_2$ 、 $CuO$ の4つの混合体となる。このようにして得られた粉（ペレット）を以後 $Yb123$ の仮焼粉（ペレット）と呼ぶ。

【0025】工程3（ $Yb123$ 単相の合成）  
前記工程2で得られた $Yb123$ の仮焼粉を砕き、自動乳鉢で1時間かけて混合し、ペレットに形成した後、純酸素雰囲気中960℃で48時間焼成する（1回日本焼成）。自動乳鉢で混合する時間を1時間としたのは、大気中に含まれる水分による $Yb123$ の分解を防ぐためである。また、純酸素雰囲気中で焼成するのは $Yb123$ 単相を得るためである。

【0026】前記焼成（1回日本焼成）後のペレットを砕き、自動乳鉢で1時間かけて混合し、ペレットに形成したのち、純酸素雰囲気中960℃で48時間焼成する（2回日本焼成）。さらに、このペレットを砕き、自動乳鉢で1時間かけて混合し、ペレットに形成した後、純酸素雰囲気中960℃で24時間焼成する（3回日本焼成）。これらの処理により前記 $Yb123$ の仮焼粉は $Yb123$ 単相となる。本工程3で得られた粉（ペレット）を以後 $Yb123$ 単相粉（ペレット）と呼ぶ。

【0027】なお、この $Yb123$ 単相粉（ペレット）は空気中の水分によって分解しやすいため、デシケータ中や真空バック中などにより保存する必要がある。

【0028】工程4（ $Yb211$ 原料粉の混合）  
 $Yb_2O_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CuO$ を出発原料とし、この3つの原料をモル比で1:1:1の割合で配合し、以後工程1と同様の作業を経て $Yb211$ の原料粉とする。

【0029】工程5（ $Yb211$ 単相の合成）  
前記工程4で得られた $Yb211$ の原料粉を10～30gを20～30φのペレットに成形した後、大気中880℃で24時間焼成する（1回日本焼成）。この焼成されたペレットを砕き、自動乳鉢で3時間かけて混合し、ペレットに形成した後、大気中890℃で24時間焼成する（2回日本焼成）。これらの作業により $Yb211$ 単相が得られる。

【0030】工程6（結晶成長用ペレットの混合）  
このようにして得られた $Yb123$ 単相と $Yb211$ 単相を用いて半溶融法用の原料を配合する。配合はモル比で行い、 $Yb123:Yb211$ が1.0:0.0（= $Yb1.0$ ）、1.0:0.2（= $Yb1.4$ ）、1.0:0.4（= $Yb1.8$ ）、1.0:0.6（= $Yb2.2$ ）、1.0:0.8（= $Yb2.6$ ）、1.0:1.0（= $Yb3.0$ ）等の配合が考えられる。

【0031】それぞれはめのう製の乳鉢で1時間混合した後、約10gを20φの金型で一軸形成した後等方加圧（CIP）を施し、結晶成長用のペレットとする。

【0032】工程7（種結晶）

次に、前記ペレット表面に種結晶を置く。この種結晶はYb123の融点より高いREBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の単結晶であればよいが、望ましくは最も融点の高いNdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(Nd123)の単結晶がYb123に対する汚染の心配がないため最適である。このとき種結晶の方位は特に制限されるものではないが、ab面を接するように置くのが置き易い。

#### 【0033】工程8(雰囲気制御)

種結晶を置いたペレットを気密性のある環状炉中に置き、純酸素を流通させ、純酸素雰囲気とする。このときの酸素純度は99%以上であればよいが、工業的に普及している純度を用いるのが現実的であり、99.0~99.9995%の純度が用いられる。流量は炉の温度制御が可能であり、かつ、炉内の雰囲気を純酸素雰囲気に保てる程度であれば制限は無いが、両者の兼ね合いから、望ましくは300cc/分(min)程度がよい。

【0034】なお、炉が対応できる範囲で酸素分圧を大気圧以上とする方法も可能である。このとき10気圧以上とすると、炉の設計を大幅に変更することになるので、1~10atmの条件での合成が可能である。

#### 【0035】工程9(結晶成長)

半熔融法による結晶成長の温度パターンを以下に示す。なお、以下に示す結晶成長は、純酸素流通下で行う。

【0036】まず、900℃まで300℃/h(時間)で昇温し、ついでYb211相+液相となる温度領域(980~1050℃)までは100℃/hで昇温する。ただし、Yb123が分解して液相が出始める温度(980℃)までの昇温速度は特に制限されるものではなく、ペレットが割れや発泡を起こさない程度であれば、これより速く昇温させてもよい。

【0037】また、逆に液相が出始める温度の数℃~20℃低い温度で1~24時間保持し、ペレットの密度を上げることにも可能である。なお、液相が出始める温度以上での昇温速度が前記以下であると、Yb211相の粗大化や液相の流失等により結晶成長に支障をきたすおそれがある。

【0038】次に、Yb211相+液相となる温度領域に10~60分(min)保持する。これはペレットに含まれる原料を完全にYb211+液相とするためである。つまり、次の数1の式に示す反応を完了するためである。

#### 【0039】

【数1】YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(固相)→Yb<sub>1-x</sub>BaCuO<sub>4</sub>(固相)+BaCuO<sub>2</sub>(液相)+CuO(液相)

このときの保持時間が短すぎると、前記反応が不完全となる。また、長すぎると、Yb211相の粗大化や液相の流失等により結晶成長に支障をきたすおそれがある。

【0040】ペレットがYb211相+液相となった後、結晶成長を開始させる温度(1000℃)まで冷却速度は炉が過冷却を起こさない範囲内であれば速いほど

よい。このときの冷却速度が遅いとYb211相の粗大化や液相の流失等を起こすおそれがある。望ましくは100℃/h程度である。

【0041】そして、結晶成長は1000℃から930℃までの範囲で徐冷する。これはYb123の晶出温度(980℃)とBaCuO<sub>2</sub>の晶出温度(940℃)に安全のための温度マージンを上乗せしたためである。冷却速度は10~0.1℃/hである。この徐冷速度は10℃/hより遅い程よいが、0.1℃/h以下では時間がかかりすぎて非現実的である。

【0042】最後に、930~900℃では10℃/h、900℃から室温までは炉冷で冷却する。なお、炉が室温まで冷えるまで純酸素は流し続ける。

【0043】前記のプロセスにより、種結晶の下にYb123バルク超電導体が成長する。このサイズは合成条件により異なるが、おおよそ3×3×0.5mm程度である。

【0044】工程10(Yb123バルク超電導体の切り出し)

20 合成されたYb123バルク超電導体は、ワイヤーソー等で所定のサイズに切り出す。

#### 【0045】工程11(酸素アニール)

前記工程10で切り出したYb123バルク超電導体は、純酸素気流中(300cc/min)で300℃、48時間保持し、酸素アニールを行った。なお、この酸素アニールは前記工程9の室温冷却過程において施すことも可能である。

30 【0046】以上の説明からわかるように、本発明のバルク酸化物超電導体の製造方法によれば、微細なRE211相が分散した臨界電流密度の高いRE123バルク超電導体を合成することができる。

#### 【0047】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてその実施形態(実施例)とともに詳細に説明する。

【0048】(実施形態1)前述の工程1~6を経て合成したYb123及びYb211を用い、モル比でYb123:Yb211を1.0:0.4の割合で配合した原料(=Yb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(以下、Yb1.8と称する)10gを用いて、工程7の処理を経て10mmφの結晶成長用ペレットを形成した。このペレット表面にはNd123の単結晶を置いて種結晶とした。

【0049】ペレットを炉に配置した後、99.9%の純酸素を300cc/minの流量で流して純酸素雰囲気とした。雰囲気圧力は大气圧より若干高め(20mmHg)とした。結晶成長の温度パターンは以下に示すようにした。

50 【0050】まず、900℃までは300℃/h、900~1030℃までは100℃/hで昇温した。1030℃で30分(min)保持してYb211+液相の状態にした。次に、1030~1010℃までは60℃/

hで1010~1000℃までは20℃/hで冷却した。次に、1000~930℃までを1℃/hで徐冷して結晶成長させた。続いて930~900℃までは10℃/h、900℃からは炉冷で冷却した。

【0051】以上の処理により、種結晶の下に3×3×0.5mm大のYb123バルク超電導体が成長した。また、走査型電子顕微鏡（SEM）の観察から、Yb123相中に1~10μmのYb211相が分散していることが確認された（図1：走査型電子顕微鏡（SEM）写真の概要をトレースした模式図）。

【0052】前記成長したYb123バルク超電導体を1.0×3.0×0.3mm大に切り出し、酸素アニール（300℃で48時間）を施した。

【0053】以上のようにして得られた超電導体の特性をSQUID（超電導量子干渉計）磁力計で評価したところ、Tc（ゼロ抵抗開始温度）が91.5Kであり（図2、図3）、臨界電流密度は77k、0テスラ（T）（外部磁場がない場合）で50000A/cm<sup>2</sup>、1テスラ（T）で10000A/cm<sup>2</sup>の高い値を示した（図4）。

【0054】（実施形態2）前述の工程1~6を経て合成したYb123及びYb211を用い、モル比でYb123:Yb211を1.0:0.2の割合で配合した原料（=Yb<sub>1.4</sub>, Ba<sub>1.2</sub>, Cu<sub>1.2</sub>, O<sub>8.0</sub>、以下、Yb1.4と称する）10gを用いて、工程7の処理を経て10mmφの結晶成長用ペレットを形成した。このペレットを用いて前記実施形態1と同様の工程で結晶成長を行った結果、種結晶の下に2.5×2.5×0.5mmのYb123バルク超電導体が成長した。

【0055】（比較形態1）前述の工程1~6を経て合成したYb123及びYb211を用い、モル比でYb123:Yb211を1.0:0.4の割合で配合したYb1.8を10g用いて、工程7の処理を経て10mmφの結晶成長用ペレットを形成した。このペレット表面にはNd123の単結晶を置いて種結晶とした。

【0056】ペレットを前記実施形態1との比較のため、大気中で結晶成長を試みた。ただし、大気中ではYb123及びBaCuO<sub>2</sub>の晶出温度はそれぞれ930℃、910℃に低下する。そのためYb211+液相の状態にする温度を980℃、結晶成長のための徐冷温度範囲を950~900℃、1℃/hとした。それ以外の

工程及びパラメータは実施形態1に準じて行った。その結果、Yb123バルク超電導体の成長は起こらなかった。

【0057】すなわち、空気中でYb123バルクの成長を試みたときの微細構造は、図5のようになる。これは、Yb123とBaCuO<sub>2</sub>の晶出温度が近いため、両者が成長する。そのため反応しきれないYb, BaCuO<sub>2</sub>, (Yb211)相とCuO相も析出する（数2）。

10 【0058】

【数2】Yb, BaCuO<sub>2</sub>（固相）+BaCuO<sub>2</sub>（液相）+CuO（液相）→Yb, BaCuO<sub>2</sub>（固相）+YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>（固相）+BaCuO<sub>2</sub>（固相）+CuO（固相）

これに対して、本実施形態1のように純酸素雰囲気中でYb123バルクの成長を試みたときの微細構造は、図1のようになる。これは、Yb123とBaCuO<sub>2</sub>の晶出温度差が大きくなるので、Yb123を優先的に成長するからである。すなわち、数3の式で示す包晶反応が進み、Yb123中にYb211が微細に分散したバルク超電導体ができる。

【0059】

【数3】Yb, BaCuO<sub>2</sub>（固相）+BaCuO<sub>2</sub>（液相）+CuO（液相）→YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>（固相）（比較形態2）前述の工程1~6を経て合成したYb123及びYb211を用い、モル比でYb123:Yb211を1.0:0.4の割合で配合したYb1.8を10g用いて、工程7の処理を経て10mmφの結晶成長用ペレットを形成した。

30 【0060】前記実施形態1との比較のため、種結晶を置かずに結晶成長を試みた。その結果、ペレット表面付近に0.4×0.4×0.05mm程度のYb123バルク超電導体が成長したが、実施形態1に見られるような大きさの結晶は見られなかった。

【0061】（実施形態3）前述した実施形態1, 2に準じてRE123の量を変えた場合やREをTm, Er, Hoに変えた場合のRE123系バルク酸化物超電導体の結晶成長を試みた。その結果、1.0×1.0×0.1mm大以上の結果の成否を以下の表1に示す。

40 【0062】

【表1】

表 1

RE123:RE211 元 素	10:0	10:2	10:4	10:6	10:8
Y b	○	○	○	×	×
T m	○	○	○	×	×
E r	○	○	○	○	×
H o	○	○	○	○	×

【0063】以上、本発明者がなされた発明を実施形態（実施例）に基づき具体的に説明したが、本発明は、前記実施形態（実施例）に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々変更し得ることはいうまでもない。

【0064】

【発明の効果】本願によって開示される発明のうち代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば、以下 20 のとおりである。

【0065】(1)  $\text{BaCuO}_2$  が RE123 の結晶成長を阻害することなく、微細な RE211 相が分散した臨界電流密度の高い RE123 バルク超電導体を合成することができる。

【0066】(2) RE123 バルクの結晶成長が 1000℃ 以下の低温でも可能である。

【0067】(3) 前記 (1) 及び (2) により、超電

導特性のよい強い磁場を得るバルク超電導体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態1のバルク酸化物超電導体の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真の概略構成をトレースした図である。

【図2】本実施形態1のバルク酸化物超電導体の磁化温度特性を示す図である。

【図3】図2の要部の拡大図である。

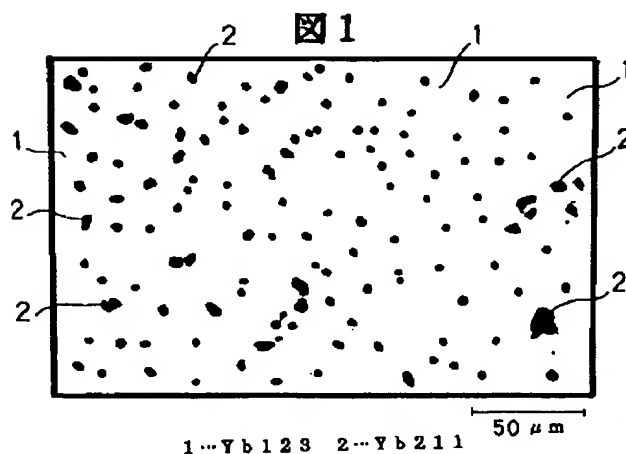
【図4】本実施形態1のバルク酸化物超電導体の臨界電流密度を示す図である。

【図5】従来のバルク酸化物超電導体の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真の概要構成をトレースした図である。

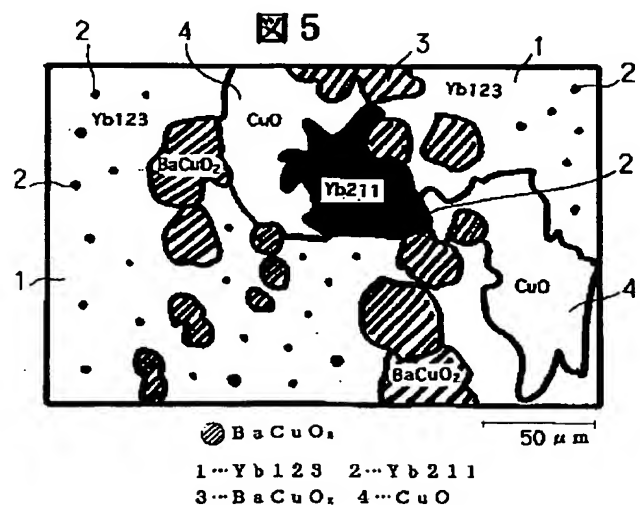
【符号の説明】

1… $\text{Yb}_{123}$ 、2… $\text{Yb}_{211}$ 、3… $\text{BaCuO}_2$ 、4… $\text{CuO}$ 。

【図1】



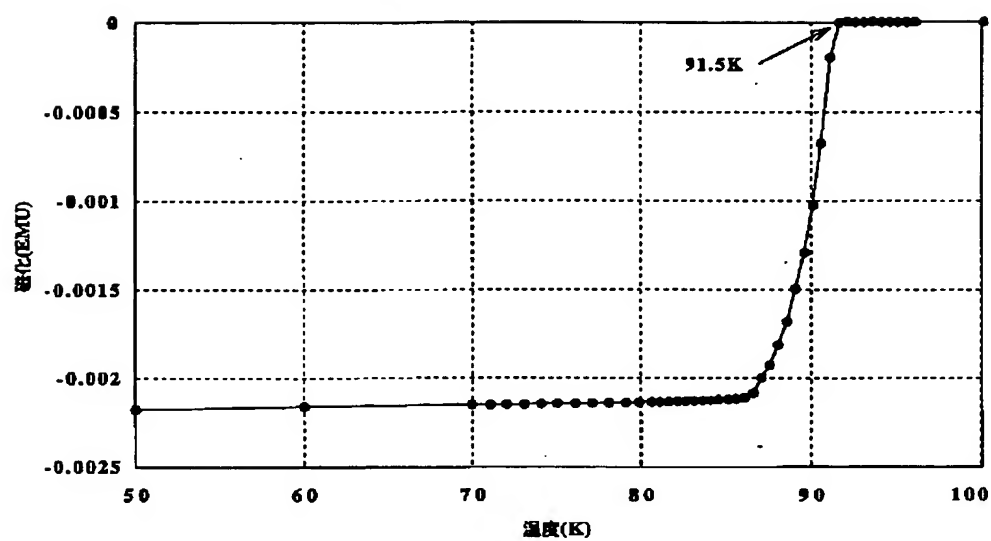
【図5】





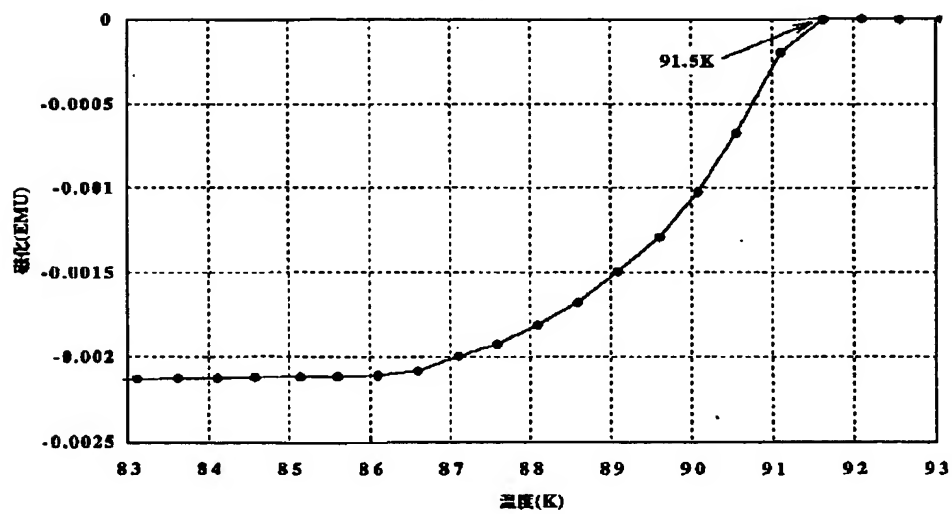
【図 2】

図 2 転移温度

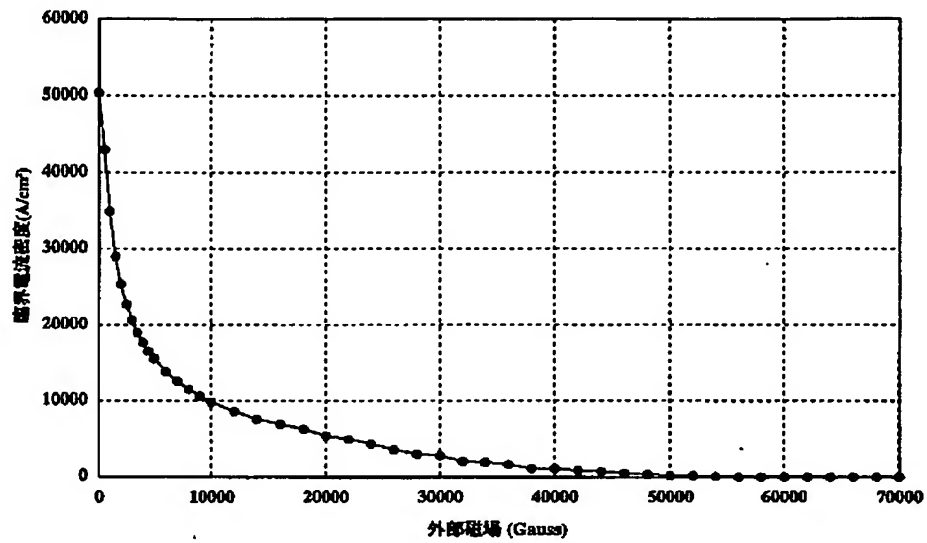


【図 3】

図 3 転移温度



【図 4】

図 4 77Kでの臨界電流密度( $J_c$ )

フロントページの続き

(72)発明者 持田 正  
東京都江東区東雲一丁目14番3 財団法人  
国際超電導産業技術研究センター 超電  
導工学研究所内

(72)発明者 劉 相任  
東京都江東区東雲一丁目14番3 財団法人  
国際超電導産業技術研究センター 超電  
導工学研究所内

(72)発明者 坂井 直道  
東京都江東区東雲一丁目14番3 財団法人  
国際超電導産業技術研究センター 超電  
導工学研究所内

(72)発明者 村上 雅人  
東京都江東区東雲一丁目14番3 財団法人  
国際超電導産業技術研究センター 超電  
導工学研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**